

メチロールジシアンジアミドの生成状態について*

宮岡 宇一郎・松井 武夫

On the Chemistry of Formation of Methyloldicyandiamide

Uichiro MIYAOKA, Takeo MATSUI

1. Owing to the sensitiveness of methylol compound, there was no methode for the quantitative determination of the uncombined formaldehyde in the system of dicyandiamide-formaldehyde. On this problem we investigated into KCN methode, NH_4Cl methode and improved Na_2SO_3 methode, and found that the last two methodes was available satisfactorily. Especially Na_2SO_3 methode using Na_2HPO_4 is the best because of the simplicity and rapidity of procedure.

2. We determined the quantities of formaldehydes in those uncombined-, methylol- and methylene- formaldehyde and pH changes in the condensation process of dicyandiamide with formaldehyde on a molecular ratio of 1:1 and at various temperatures. From these results we recognized that while at 50°C the reaction proceeded a little while at 90°C methylol compound went into methylene compound, and at 70°C methyloldicyandiamide could be obtained in the most stable form.

1. 緒 言

前報^①でメチロールジシアンジアミドの合成にはジシアンジアミドとフオルムアルデヒドとのモル比1:1, 温度 90°C , 反応10分間がよいことを知った。反応温度, 時間, 触媒その他の事項についてはまだ詳細な検討を行っていないので今回はその生成状態について研究した。

ジシアンジアミド-フオルムアルデヒドについては古くは Bamberger^②, F. Pohl^③がメチロールジシアンジアミドについて報告し, 我が国では北川^④氏がその樹脂化反応を稍詳細に報告したがメチロール化の生成に関しては詳細な報告をみない。しかしジシアンジアミドの構造式から考えて尿素あるいはメラミン等の所謂アミン樹脂の生成機構と一応類似しているものと考えられる。従つてその生成過程に於てもメチロール化合物の生成からメチレン化合物に移行することは容易に推察されるのであるが, 此等の定量に関する報告は従來の文献に見出すことが極めて困難であつて, 未反応, メチロール化及びメチレン化フオルムアルデヒドの定量法が解明せられねば, この問題を解決することは出来ない。我々は已にメチロール化及びメチレン化フオルデヒドを定量し得, 今回更に未反応フオルムアルデヒドをも充分定量し得ることを見出して, メチロールジシアンジアミドの生成状態を一部解明することが出来た。

2. ジシアンジアミド-フオルムアルデヒド反応液中のフオルムアルデヒドの定量

尿素-フオルムアルデヒド樹脂の場合には, メチロール尿素を生成するがヨード法又は過酸化

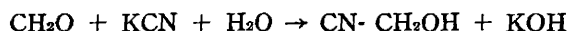
* 本報を以てジシアンジアミドの繊維への応用に関する基礎研究の第5報とする。

水素法では反応系中のフォルムアルデヒドを定量することは出来ない^⑧。門脇^⑨氏はヨード法を応用してメチロール尿素と未反応 フォルムアルデヒドの合計を求め、 ついでシアンカリ法で未反応フォルムアルデヒドのみを求め、 その差からメチロール尿素の量を求めた。また別の試料を燐酸の存在で水蒸気蒸溜し溜出するフォルムアルデヒドにつきヨード法で全フォルムアルデヒド量を求め、 先に得た未反応フォルムアルデヒドと メチロール化フォルムアルデヒドとの 合計との差からメチレン化フォルムアルデヒドを求めた。また浜田^⑩氏はこの方法をジシアンジアミド—フォルムアルデヒド反応に適用して、 未反応、 メチロール化及びメチレン化フォルムアルデヒドを求めんとした。そしてメチレン化フォルムアルデヒドは定量し得たが、 シアンカリ法によつてもなお 未反応フォルムアルデヒドは定量し得ず、 従つて本反応に於ける未反応 フォルムアルデヒドを追跡することは恐らく不可能ではないかと考えた。我々もまたヨード法及び燐酸水蒸気蒸溜ヨード法によつて、 メチロール及びメチレン化ジシアンジアミドを 定量し得ることを知つた。尿素のメチロール化合物はアルカリの存在で一部分解離してフォルムアルデヒドを遊離する。門脇^⑨氏は尿素メチロール化合物の溶液にアルカリを添加すると、 シアンカリとの接触によるメチロールの分解は一層速かになると述べまた藤井^⑪氏、 岩塚^⑫氏も、 遊離フォルムアルデヒドの分析に当つては、 シアンカリ法の如きアルカリ性の試薬で定量することは不正確でアルカリ度の低い塩化アンモン法を用うべきであろうとした。

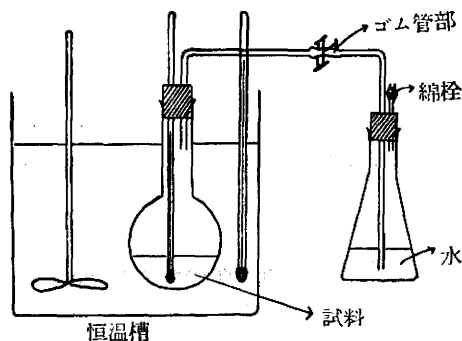
我々もジシアンジアミド—フォルムアルデヒド反応液中の未反応 フォルムアルデヒド分析に一応シアンカリ法を試みた。そして浜田氏と同様の結果を得た。従つてこの方法によらず藤井氏等の塩化アンモン法を採用し種々検討を加えた。そして弱いアルカリの下でもメチロール化合物の分解が起るが、 この方法によつて未反応フォルムアルデヒドの分析が可能であることを知つた。ただしこの方法には種々欠点があるのでその後遠藤^⑬氏等が尿素—フォルムアルデヒドに用いた 亜硫酸ソーダの改良法を試みて操作上二三の事項に注意すれば充分満足な結果が得られることを知つた。

(1) ジシアンジアミド—フォルムアルデヒド反応液のシアンカリ法による 未反応フォルムアルデヒドの定量

本法は次式の反応を利用するものである。



第1図 反応装置 (90°C)



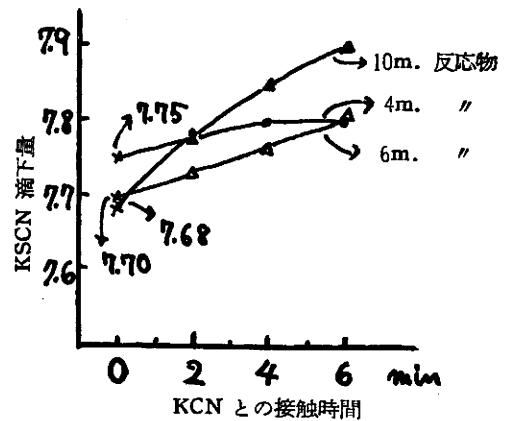
試料の調製:ジシアンジアミド 10gを内容100ccの丸底フラスコに秤取しこれに水20ccを加えて第1図に示した如く温度計とガラス管とを備えたゴム栓をなし、ゴム管部を閉じて 90°C の定温槽中に浸漬する。フラスコ内部の温度が 90°C になつたときゴム栓を外し、フォルマリン (38.6vol%) 9.24cc を添加する。反応中は絶えず振盪攪拌し、反応後は直ちに 1 ~ 1.5min 以内に室温にまで冷却する。このため氷水浴中にフラスコを移し振盪し、ゴム管部を開いて三角フラスコ中の水でガラス管内を洗滌し同時に稀釈して冷却を助ける。フォルマリン添加時

より起算して反応時間 4min, 6min 及び 10min の三種の試料を調製した。なおフォルマリンを加えた場合、温度は 82~85°C に低下する。1.5 ~ 2min 後には 90°C に回復するが 2 ~ 2.5min 後には稍上昇し 91 ~ 92°C を示す。その後は 90°C に保持された。

i. シアンカリ法による未反応フォルムアルデヒドの定量

前記冷却稀釈した反応液を更に 250cc に稀釈し、この 25cc を取り予め 0.4N KCN 50cc, 水 25cc を入れた内容 200cc の密栓付三角フラスコ中に加え激しく攪拌してその 25cc を反応液を注加した時より起算して 2min 間毎に順次 3 個の予め 0.1N AgNO_3 50cc, 10% HNO_3 10cc を加えたメスフラスコ 100cc 中に加え充分振盪した後、定容とし、生成した AgCN の沈澱を濾過しこの 25cc をとり、これに指示薬として鉄アンモニウム明礬液を 4cc, 50% HNO_3 1cc を加え、0.1N KSCN 溶液で滴定し、これら 3 個の滴定値よりシアンカリとの接触時間 0min の値を外挿法で求めた。(第 2 図参照) この結果を第 1 表に示す。

第 2 図 KCN 法による外挿図



第 1 表

試料	反応時間 (min)	KCN との接触時間 (min)	KSCN 滴下量 (cc)	空白試験との差 (cc)	未反応 CH_2O (vol%)
90°C	4	0	$\text{KSCNf} = 1.0380$ 7.75	7.04	1.41
		2	7.77 7.78		
		4	7.80 7.80		
		6	7.80 7.80		
					空白試験 0.71cc
90°C	6	0	7.70	6.99	1.39
		2	7.73 7.73		
		4	7.76 7.77		
		6	7.81 7.80		
					空白試験 0.71cc
90°C	10	0	7.68	6.47	1.29
		2	7.78 7.78		
		4	7.84 7.86		
		6	7.90 7.90		
					空白試験 1.21cc

ii. ヨード法による未反応フォルムアルデヒドとメチロール化フォルムアルデヒドの合計の定量

前記冷却稀釈した反応液を 250cc に、その 10cc を更に 250cc に稀釈しその 20cc につき 0.1N I_2 25cc, N-NaOH 10cc を加えて密栓し、2hrs 放置後 N-HCl 15cc を加えて過剰の I_2 を遊離せしめ 0.1N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ で滴定した。この結果を第 2 表に示す。

第 2 表

試料	反応時間 (min)	空白試験の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 量 B (cc)	本試験の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 量 S (cc)	B-S (cc)	未反応 CH_2O + メチロール化 CH_2O (vol%)
90°C	4	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{f} = 1.0655$ 31.00	23.95	7.05	1.41
	6	31.00	24.30	6.70	1.34
	10	31.00	24.20	6.80	1.36

iii. 未反応フォルムアルデヒド、メチロール化フォルムアルデヒド及メチレン化フォルムアルデヒドの全フォルムアルデヒドの定量

前記冷却希釈した反応液を 250cc に希釈し、この 10cc を内容 500cc の丸底フラスコにとり、50% H_3PO_4 30cc を加え水蒸気蒸溜して溜出するフォルムアルデヒドを捕集する。蒸溜の終点は Schiff 氏試薬により検定する。かくして集められた溜出フォルムアルデヒド液を 1l 又は 500cc となし、その 100cc をとり前項 ii に準じてヨード法により滴定した。この結果を第 3 表に示す。

第 3 表

試料	反応時間 (min)	空白試験の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 量 B (cc)	本試験の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 量 S (cc)	B-S (cc)	全 CH_2O (vol%)
90°C	4	(100/L) 28.39	18.90	9.49	1.40
		(100/500) 28.39	28.15	0.24	
90°C	6	(100/L) 31.00	22.68	8.32	1.34
		(100/500) 31.00	30.94	0.06	
90°C	10	(100/L) 31.00	22.49	8.51	1.36
		(100/500) 31.00	30.98	0.02	

以上 i, ii, iii の実験結果からメチロール化及び未反応フォルムアルデヒドの合計値と、全フォルムアルデヒドの測定値とはよく一致してメチレン化合物は生成されていないことが判る。しかし此等の値とシアンカリ法によつて得た未反応フォルムアルデヒドの値とを比較すれば何れの試料にも大差がない。反応 10min でもほとんどメチロール化が起らずフォルムアルデヒドは未反応のものとして存在している。これはさきに報告した結果と相反するものでありメチロール化が行はれて、殆んど反応の終点に到達している筈である。故に生成されたメチロール化物がシアンカリと接触して分解するものと考え、シアンカリとの接触時間を 2min から 2min 間毎に 3個 とり接触時間 0min に外挿してその値を求めた。2min 以内の接触時間における滴定は極めて困難である。2min 点に於てすら、4min, 6min 点の値と大差がない。すなわち、シアンカリとの接触 2min で既にメチロール化合物は分解し尽されていると考えられる。これは浜田氏も認めておりこれを門脇氏が尿素—フォルムアルデヒドについて行つた場合と比較すれば、尿素の場合は、2min, 4min 及び 6min 点についてはそれぞれ滴定値に 0.5 ~ 1cc の差があり、直線関係にあるので外挿することによつては接触時間 0min の滴定値が示される。しかし、ジシアンジアミドではこの差は僅かに 0.1cc 以下で外挿を行つても大差がない。よつて次にシアンカリによりメチロールジシアンジアミドが分解する程度を検討し、また未反応のジシアンジアミドの混在がシアンカリ法によるフォルムアルデヒドの分析に如何なる影響を及ぼすかを調べた。

iv. メチロールジシアンジアミドのシアンカリとの接触による分解状態

メチロールジシアンジアミド ($\text{CH}_2\text{O} : 26.2\%$) 1g を秤取し、これを 50cc に溶解せしめ、次に 0.4N KCN 50cc を加えて 100cc とする。KCN を加えてから 2min 毎にその 25cc を取り 0.1N AgNO_3 50cc 中に加え 100cc とし、濾過後その 25cc を取り、0.1N KSCN で滴定する。この結果を第 4 表に示す。

第 4 表

KCN との接触 時間 (min)	空白試験の KSCN 量 B (cc)	本試験の KSCN 量 S (cc)	B-S (cc)	CH_2O (%)
	KSCNf = 1.0380			
2	1.21	6.35	5.14	26.22
4	1.21	6.35	5.14	26.22
6	1.21	6.35	5.14	26.22

上の結果から、予め加えたメチロールジシアンジアミドはシアンカリとの接触時間2minで既に分解し尽くしてしまうことが判明した。

v. シアンカリによつて未反応フォルムアルデヒドを定量する際のジシアンジアミド混在の影響

ジシアンジアミド 1g を 25cc に溶解し、予め 0.4N KCN 50cc を加えた 100cc フラスコ中に入れ、この 25cc をとり 0.1N AgNO₃ 50cc 中に加え 100cc とし濾過後その 25cc をとり 0.1N KSCN で滴定した。この結果を第5表に示す。

第 5 表

KCNとの接触時間 (min)	空白試験のKSCN量 B (cc)	本試験のKSCN量 S (cc)	B-S (cc)	CH ₂ O 換算値 (vol%)
	KSCN f = 1.0380			
2	1.25	1.21	0.04	0.016
4	1.25	1.21	0.04	0.016
6	1.25	1.21	0.04	0.016

上の結果からシアンカリ法による未反応フォルムアルデヒドの定量に於ては遊離のジシアンジアミドの混在は何等差支えないことが判つた。

以上 i から v までの実験結果によつて、シアンカリ法によつてはジシアンジアミド—フォルムアルデヒド反応液中の未反応フォルムアルデヒドを定量することは全く不可能であることが決定的となつた。本メチロール化合物は尿素のそれよりも一層不安定であり、殊に強アルカリの存在は殆んど瞬間に分解することが明らかとなつた。

(2) ジシアンジアミド—フォルムアルデヒド反応液の塩化アンモン法による未反応フォルムアルデヒドの定量

本法は次式を利用するものである。



塩化アンモンに苛性ソーダを一定量加え、これに試料を加えて反応せしめ残留したアルカリを規定塩酸で滴定する方法である。溶液中には塩化アンモンと苛性ソーダによつて生成されたアンモニウムが存在するから強アルカリとはならず、メチロール化合物の分析には好都合である。ただし反応が平衡に達するまでに、20min 以上放置しなければならないから、この間にメチロールジシアンジアミドがかなり分解を起すであろうと推定される。

i. メチロールジシアンジアミドの塩化アンモン法試薬との接触による分解状態

メチロールジシアンジアミド (CH₂O 26.2%) 10g を秤取し、これを 250cc の水に溶解し、その20cc をとり、12% NH₄Cl 25cc、水 10cc、N-NaOH 10cc を加えて 2min, 4min, 6min, 10min, 15min, 20min 放置した。そしてフェノールレッドを指示薬として 0.2N HCl で滴定し同時に空白試験を施し、その差から CH₂O 量を求めた。

第6表にその結果を示す。

第 6 表

NH ₄ Clとの接触時間 (min)	空白試験のHCl量 B (cc)	本試験のHCl量 S (cc)	B-S (cc)	CH ₂ O %
2	45.00	41.60	3.40	3.81
4	45.20	40.74	4.46	5.00
6	45.00	39.28	5.28	6.53
10	45.60	36.90	8.70	9.75
15	45.40	34.40	11.00	12.33
20	45.40	32.67	12.73	14.27

(註) HCl f = 0.9960

ジシアンジアミドのメチロール化合物は NH_4Cl と、接触時間によつて明らかに次第に分解する。16.5min 後には既にその50%は分解し、規定された 20min では遊離フォルムアルデヒドを全く含まぬ試料でも 14.3% の如き極めて高い値を示し、これが遊離フォルムアルデヒドとして定量されてくる。

註 メチロールジシアンジアミドは、これを水溶液として長時間放置しておくときは、一部分解する。すなわち上記メチロールジシアンジアミド溶液を調製してから、室温 28 ~ 30°C に 15hrs 放置後塩化アンモン法で定量した結果は第7表の如くである。

第 7 表

NH_4Cl との接触時間 (min)	空白試験のHCl量 B (cc)	本試験のHCl量 S (cc)	B-S (cc)	CH_2O (%)
2	45.55	36.69	8.86	9.94
4	45.00	34.79	10.21	11.45
6	45.40	34.24	11.16	12.51
10	45.52	33.01	12.51	14.03
15	45.40	31.06	14.34	16.12

(註) $\text{HCl f} = 0.9960$

の場合のシアンカリ法の如く、塩化アンモンとの接触時間によつて数個の滴定値を得て、これを接触時間 0min に外挿する方式を取らねばならぬ。また、反応液調製後は可及的に速かに定量を行う必要がある。

ii. 既知組成のジシアンジアミド、メチロールジシアンジアミドおよびフォルムアルデヒド混合溶液中の遊離フォルムアルデヒドの定量並びに、理論量との関係

メチロールジシアンジアミドとジシアンジアミドおよびフォルムアルデヒドを、夫々一定の比に混合溶解し、これに塩化アンモン法を用いてその遊離フォルムアルデヒドを定量し、理論量との関係を見出さんとした。

既知組成の混合溶液の調製：使用したフォルマリンは 37.25vol%，メチロールジシアンジアミドの結合フォルムアルデヒドは 26.3% である。

ジシアンジアミド 10g に、フォルムアルデヒド (37.25vol%) 9.7cc が相反応して x% のメチロール化を起したとすれば、次式によつてメチロールジシアンジアミド、未反応ジシアンジアミドおよび未反応フォルムアルデヒドの組成が与えられる。

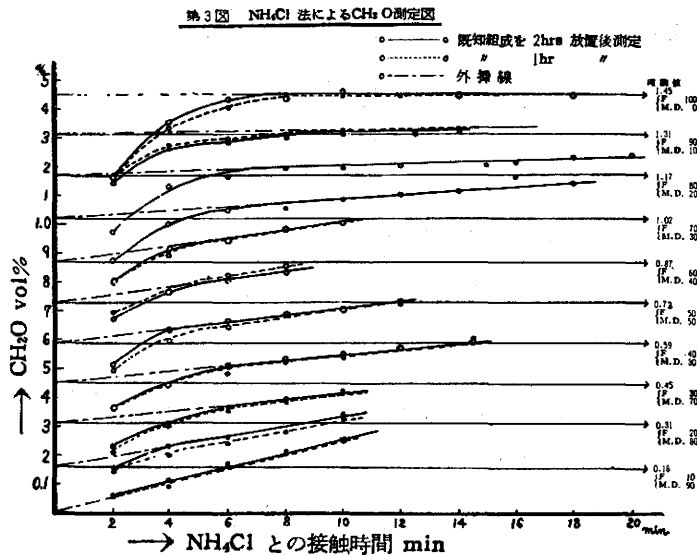
$$\left\{ \begin{array}{l} \text{メチロールジシアンジアミド} \cdots \cdots \cdots 13.584 \times x/100 \text{ g} \\ \text{ジシアンジアミド} \cdots \cdots \cdots 10 \times 100-x/100 \text{ g} \\ \text{フォルムアルデヒド} \cdots \cdots \cdots 9.7 - \left(13.584 \times \frac{x/100 \times 0.263}{0.3725} \right) \text{ cc} \end{array} \right.$$

上式の x にそれぞれ 10, 20, 30, 90, 100 を代入して示される量を混合して溶液とした。その溶解順序は 250cc 定容フラスコに少量の水をとり、これにジシアンジアミドを溶解し、次にフォルムアルデヒドを添加し、よく混合し最後にメチロールジシアンジアミドを加え完全に溶解させこれを 250cc に希釈して定容にする。この混合溶液を 1hr と 2hr 放置後、その遊離フォルムアルデヒドを定量した。

上記混合液 250cc 中の 10cc を予め 12% NH_4Cl 25cc, 水 100cc を加えた容器の中にとり、直ちに N-NaOH 10cc を加えて密栓し充分に攪拌し、試料を加え始めた時から起算して所定の NH_4Cl との接触時間後、直ちに 0.2N HCl で、フェノールレッドを指示薬として滴定した。フォルマリン中に少量の蟻酸が含有され、そのアルカリ消費を考慮して補正を行い、同時に空白試験を施してそれらの差から CH_2O 量を算出した。その結果を第8表に示した第3図に掲げた。

第 8 表

混合液の組成		混合した量			1hr 放 置 後				2hr 放 置 後				HCOOH	理論
freeF (%)	M.D (%)	F (cc)	D (g)	M.D (g)	NH ₄ Clと の接触時 間(min)	B-S (cc)	HCl f (0.2N)	CH ₃ O (vol %)	NH ₄ Clと の接触時 間(min)	E-S (cc)	HCl f (0.2N)	CH ₃ O (vol %)	補 正 (cc)	CH ₃ O (vol %)
100	0	9.70	10.0	0	2	11.64	1.1026	1.16	2	11.61	1.1026	1.16	0.026	1.45
					4	13.39		1.33	4	13.60		1.35		
					6	14.09		1.40	6	14.37		1.43		
					8	14.40		1.43	8	14.41		1.43		
					10	14.49		1.44	10	14.59		1.46		
90	10	8.75	9.0	1.358	14	14.51		1.44	14	14.50		1.44	0.015	1.31
					18	14.53		1.45	18	14.50		1.44		
					2	12.09	1.0592	1.16	2	11.89	1.0592	1.14		
					4	13.25		1.27	4	13.20		1.26		
					6	13.53		1.29	6	13.45		1.28		
80	20	7.78	8.0	2.171	8	13.68		1.31	8	13.57		1.30	0.045	1.17
					10	13.79		1.32	10	13.69		1.31		
					12.5	13.83		1.32	12.5	13.73		1.31		
					14	13.91		1.33	14	13.83		1.32		
									2	10.20	1.0540	0.97		
70	30	6.82	7.0	4.075					4	11.87		1.13	0.014	1.02
									6	12.19		1.16		
									8	12.44		1.19		
									10	12.45		1.19		
									12	12.56		1.20		
60	40	5.86	6.0	5.434					15	12.58		1.20	0.015	0.87
									16	12.68		1.21		
									18	12.92		1.23		
									20	12.97		1.24		
									2	8.97	1.0753	0.87		
50	50	4.90	5.0	6.792					4	10.26		1.00	0.015	0.73
									6	10.71		1.04		
									8	10.86		1.05		
									10	11.09		1.08		
									12	11.36		1.10		
40	60	3.94	4.0	8.150					14	11.48		1.11	0.021	0.59
									16	11.91		1.16		
									18	11.74		1.14		
									2	8.94	0.9884	0.80		
									4	10.19		0.91		
30	70	2.98	3.0	9.509					6	10.58		0.94	0.012	0.45
									8	11.01		0.98		
									10	11.24		1.00		
									2	7.43	0.9894	0.67		
									4	8.46		0.76		
20	80	2.04	2.0	10.867					6	9.01		0.80	0.012	0.31
									8	9.33		0.83		
									2	5.30	1.0592	0.51		
									4	6.53		0.63		
									6	6.89		0.66		
10	90	1.0	1.0	12.226					8	7.11		0.68	0.012	0.16
									10	7.33		0.70		
									12	7.58		0.73		
									2	3.28	1.2005	0.36		
									4	4.09		0.44		
0	100	0	0	13.584					6	4.43		0.48	0	0
									8	4.85		0.53		
									10	4.90		0.53		
									12	5.23		0.57		
									15	5.55		0.60		
									2	2.09	1.2005	0.23	0.012	0.31
									4	2.89		0.31		
									6	3.32		0.36		
									8	3.63		0.39		
									10	3.89		0.42		
									2	1.41	1.2005	0.15	0.012	0.16
									4	2.11		0.23		
									6	2.42		0.26		
									10	3.10		0.34		
									2	0.64	1.1026	0.06	0	0
									4	1.12		0.11		
									6	1.69		0.17		
									8	2.15		0.21		
									10	2.49		0.25		



第 9 表

既知組成混合液の組成		空白試験のNa ₂ S ₂ O ₃ 量	本試験のNa ₂ S ₂ O ₃ 量	B-S	遊離CH ₂ O+メチロール化CH ₂ O
FreeF (%)	M. D (%)	B (cc)	S (cc)	(cc)	(vol%)
100	0	23.53	16.10	7.43	1.48
90	10	23.53	16.16	7.37	1.47
80	20	23.53	16.22	7.31	1.45
70	30	23.53	16.22	7.31	1.45
60	40	23.53	16.19	7.34	1.46
50	50	23.53	16.22	7.31	1.45
40	60	23.53	16.28	7.25	1.44
30	70	23.53	16.30	7.23	1.44
20	80	23.53	16.30	7.23	1.44
10	90	23.53	16.39	7.14	1.42
0	100	24.48	17.60	6.88	1.37

(註) Na₂S₂O₃ = 1.0617

激な上昇曲線で、或る時間後は直線である。曲線部分は遊離フォルムアルデヒドとNH₄Clとの作用曲線であり、直線部分はメチロールジシアンジアミドが弱いアルカリの存在で分解し、生成したフォルムアルデヒドが、NH₄Clと作用して与える直線であると考えられる。故にこの直線部分をNH₄Clとの接触時間0minに外挿すれば、直ちにその混合液の理論フォルムアルデヒド量が得られる。また組成未知の反応液中の未反応フォルムアルデヒドは、同様に滴定変化曲線を作製し既知組成のそれと比較し直線部分を外挿すれば直ちに決定される。次にこの方法によつて反応液の分析を行った。

iii. ジシアンジアミド-フォルムアルヒド反応液の未反応フォルムアルデヒドの定量

反応液の調製：(1), i に準ずる。

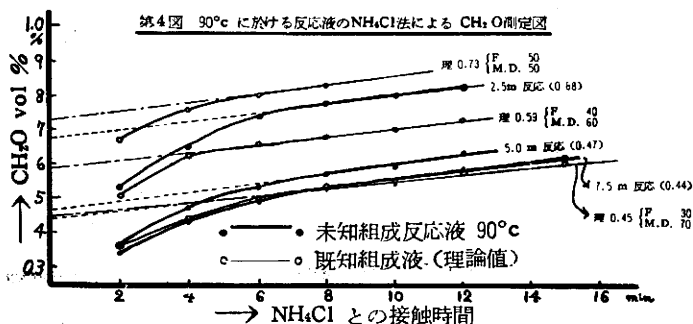
フォルマリン添加時から起算して反応時間2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 12.5, 15.0minの試料を調製した。これを前項の方法で未反応フォルムアルデヒドを、また、(1), iiの方法で未反応とメチロール化のフォルムアルデヒドの合計量を定量し、その結果を反応液を250ccに希釈した溶液について

上の既知組成の混合溶液を夫々ヨード法によつて遊離並びにメチロール化フォルムアルデヒドの合計を定量し、理論値1.45vol%を示すか否かを検討した。その結果を第9表に示す。

第3図によれば混合液の組成が略同程度のものは、NH₄Clとの接触時間による各個の滴定値変化は互いに平行であり、またメチロールジシアンジアミド単独溶液のそれは直線で示されている。そして遊離フォルムアルデヒドを含んだ混合液では、最初は急

の vol% で表はした。

但し、塩化アンモン法による定量は反応液調製後 2hr 放置したものについて行つた。以上の結果を第10表に示し、また第4図に塩化アンモン法によるフオルムアルデヒド測定図を掲げた。



第 10 表

反応液の 反応時間 (min)	NH ₄ Clと の接触時 間(min)	B-S (cc)	HCl f (0.2N)	HCOOH 補正(cc)	B-Sで得た未 反応 CH ₂ O (vol%)	外挿で得た測 定未反応 CH ₂ O(vol%)	B'-S' (cc)	未反応+メチロール CH ₂ O+化 CH ₂ O (vol%)
Na ₂ S ₂ O ₅ f=1.0617								
2.5	2	5.65	1.0365	0.021	0.53	0.68	7.37	1.47
	4	6.92			0.65			
	6	7.95			0.74			
	8	8.29			0.78			
	10	8.54			0.80			
5.0	12	8.72	1.0365	0.016	0.82	0.47	7.38	1.47
	2	3.89			0.36			
	4	5.03			0.47			
	6	5.68			0.53			
	8	6.11			0.57			
7.5	10	6.30	1.0365	0.019	0.59	0.44	7.35	1.46
	12	6.72			0.63			
	2	3.23			0.30			
	4	4.58			0.43			
	6	5.05			0.47			
10.0	8	5.63	1.0365	0.018	0.53	0.45	7.31	1.45
	10	5.88			0.55			
	12	6.16			0.58			
	15	6.65			0.62			
	2	3.67			0.34			
12.5	4	4.47	1.0850	0.019	0.42	0.44	7.25	1.44
	6	5.07			0.48			
	8	5.62			0.53			
	10	5.73			0.54			
	12	6.16			0.58			
15.0	14	6.32	1.0850	0.019	0.59	0.46	7.25	1.44
	2	3.36			0.33			
	4	4.21			0.41			
	6	5.11			0.50			
	8	5.46			0.54			
	10	5.81			0.57			
	12	5.97			0.59			
	14	6.31			0.62			
	2	3.30			0.32			
	4	4.29			0.42			
	6	4.85			0.48			
	8	5.32			0.52			
	10	5.65			0.55			
	12	5.87			0.58			
	14	6.09			0.60			

各反応液の NH₄Cl との接触時間による滴定値の変化は既知組成のそれと平行となり、直線部分を外挿して未反応フオルムアルデヒド量が得られる。塩化アンモン法によつて一応未反応フオルムアルデヒドが定量されることは明かであるが、本法には次の様な種々の欠点がある。

- NH₄Cl と CH₂O が反応するのに相当時間がかかる。
- ジシアンジアミド-フオルムアルデヒド反応液は低いアルカリ度でも 刻々に分解するためその接触時間を考慮して 既知組成の滴定値変化曲線を求め、これと比較する如き極めて複雑な方法

を取らねばならない。

c. 試料液を調製してから、2hr 以内に定量を完了しなければならない。

d. 使用する NH_4Cl および NaOH の濃度が変化すると、アルカリ度の変化からメチロール化合物の分解状態が異なり、その都度既知の液について液定値変化曲線を作製し、これと比較する必要がある。

e. 以上の理由から分析値は誤差が大きくなり易い。

上記の諸欠点のため、本法は連続操作に適せず次に遠藤[®]氏等が採用した亜硫酸ソーダ改良法を試みた。

(3) ジシアンジアミド—フオルムアルデヒド 反応液の磷酸ソーダ 併用による亜硫酸ソーダ法での未反応フオルムアルデヒドの定量

亜硫酸ソーダ法による定量法は次の反応式の如く、1モルの CH_2O から 1モルの NaOH を遊離し、これを規定 HCl で滴定するものである。



岩塚[®]氏はこの反応は迅速で尿素—フオルムアルデヒド 反応液中の未反応 フオルムアルデヒド 分析には、アルカリによるメチロール尿素の分解が起るから、短時間、1min 以内に滴定を完了する様にし、終点の判別はチモールフタレンで比較的明瞭であるとしている。故にジシアンジアミド—フオルムアルデヒドには、メチロールは尿素のそれよりも分解が一層迅速であるから、到底これを適用することは出来ない。

遠藤氏等の改良法は反応によつて生成するアルカリを Na_2HPO_4 の緩衝剤で調整するものである。すなわち、 Na_2HPO_4 に NaOH をその第二当量点 ($\text{pH} \approx 9.6$) まで加え、これに規定 HCl と試料フオルマリンを加える。別の容器に Na_2HPO_4 と Na_2SO_3 をとりこれに第二当量点まで NaOH を加えたものを用意し、両者を混合し、これを規定 HCl で滴定し同様に空白試験を施してその差から CH_2O 量を定量するのである。本法をジシアンジアミド—フオルムアルデヒド 反応液に適用するため予め次の如く、フオルムアルデヒド、メチロールジシアンジアミドおよび両者の混合液について分析を試みた。

i. フオルムアルデヒド単独を含む溶液中のフオルムアルデヒドの定量

フオルマリン (37.3 vol%) 2cc をとり、これを 500cc に稀釈定容ならしめ、その 10cc (CH_2O : 0.01488g) をとり分析に供した。

1M. Na_2HPO_4 25cc に指示薬として 50% アルコールに溶解させた 0.1% フェノールフタレン 2部 と、同じく 0.1% α -ナフトールフタレン1部の混合液[®] 2滴 を加え、0.1N NaOH で紫色、すなわち第二当量点に至らしめ、これに 0.1N HCl 25cc と試料溶液 10cc を加えた。pH は約 6.8 となる。次に別の容器に 1M. Na_2HPO_4 25cc と 0.5M Na_2SO_3 10cc を加え指示薬 2滴 を添加して同様な方法で第二当量点に至らしめる。この両溶液を混合する。pH は約 7.0。これを 0.1N NaOH で Na_2HPO_4 の第二当量点まで滴定した。この結果を第11表に示す。

第 11 表

空白試験のNaOH量 B (cc)	本試験のNaOH量 S (cc)	B-S (cc)	NaOH f (0.1N)	CH_2O (原液にき) (vol%)	CH_2O 理論値 (vol%)
26.21	21.24	4.97	1.0303	38.43	37.3

この実験では指示薬の量が過少なため、終点が甚だ不明瞭で測定値は理論値よりも高くなつた。

次に指示薬を各5滴使用し、また試料のフォルムアルデヒド量を増加して試みた。すなわち、 $\frac{1}{10}$ M. Na_2HPO_4 25cc, 指示薬 0.1%5 滴, 前記希釈したフォルマリン試料 20cc ($\text{CH}_2\text{O} : 0.02976\text{g}$)および $\frac{1}{10}$ M. Na_2HPO_4 25cc, 指示薬5滴, $0.5\text{M Na}_2\text{SO}_3$ 10cc, 上の両者を混合した。この時 pH は約 7.4。これを 0.1N NaOH で滴定。

第 1 2 表

空白試験のNaOH量 B (cc)	本試験のNaOH量 S (cc)	B-S (cc)	NaOH f (0.1N)	CH_2O (原液につき) (vol%)	CH_2O (希釈した液につき) (vol%)
29.16	18.59	10.57	0.9462	37.53	0.1501

結果はフォルマリン試料の vol% に一致し、この処方の下に定量が可能である。終点は前回よりもやや明瞭になった。

ii. メチロールジシアンジアミド単独を含む溶液について

メチロールジシアンジアミド ($\text{CH}_2\text{O} : 26.3\%$) の粉末 2g を水 100cc に溶解し、その 10cc (メチロール化 $\text{CH}_2\text{O} : 0.0526\text{g}$) をとり分析に供した。

第 1 3 表

空白試験のNaOH量 B (cc)	本試験のNaOH量 S (cc)	B-S (cc)	NaOH f (0.1N)	CH_2O (vol%)
29.20	29.19	0.01	0.9462	28.41×10^{-3}

メチロールジシア
ンジアミドが混在して
いても、殆んど分解せ
ず、遊離フォルムアル
デヒドの定量は可能と

考えられる。なお上のメチロールジシアンジアミド溶液を調製後室温 $18 \sim 22^\circ\text{C}$ に 5hr 放置すると

遊離フォルムアルデヒ
ド量は増加し、メチロ
ールジシアンジアミド
が徐々に分解すること
を確認した。

第 1 4 表

空白試験のNaOHの量 B (cc)	本試験のNaOH量 S (cc)	B-S (cc)	NaOH f (0.1N)	CH_2O (vol%)
29.43	28.56	0.87	0.9462	24.71×10^{-3}

iii. メチロールジシアンジアミドとフォルムアルデヒド混合液中の遊離フォルムアル デヒドの定量

メチロールジシアンジアミド 1g を、フォルマリン 2cc を 500cc に希釈したもの、100cc 中に溶解し、その 10cc (CH_2O 0.01488g + メチロール化 CH_2O 0.0263g) をとり分析に供した。

第 1 5 表

空白試験のNaOH量 B (cc)	本試験のNaOH量 S (cc)	B-S (cc)	NaOH f (0.1N)	CH_2O (vol%)
29.43	24.17	5.26	0.9462	0.1494

遊離フォルムアルデヒド量は、前記第12表の結果と一致し、メチロールジシアンジアミドの混在は遊離フォルムアルデヒドの定量に何等障害とならない。

次に反応終点の変色を見易くするために使用試薬を半減して試みた。

iv. 試薬を半減した場合

$\frac{1}{3}$ M Na_2HPO_4 10cc, 0.1N HCl 10cc, 稀釈した試料フォルマリン 20cc, 別に $\frac{1}{3}$ M Na_2HPO_4 10cc, 0.5M Na_2SO_3 5cc の混合液, この両者を混合し, 0.1N NaOH で滴定した。

第 16 表

空白試験のNaOH量 B (cc)	本試験のNaOH量 S (cc)	B-S (cc)	NaOH f (0.1N)	CH_2O (vol%)
11.36	1.50	9.86	1.0126	0.1499

フォルムアルデヒド量は, 第12表の結果と一致し試薬を半減しても遊離フォルムアルデヒド約 0.03g を含む試料については, 充分に定量目的を達することが判つた。

V. 既知組成のジシアンジアミド, メチロールジシアンジアミド及びフォルムアルデヒドの混合溶液中の遊離フォルムアルデヒドの定量

組成既知混合液の調製: ジシアンジアミド 40g を 70°C で完全に溶解せしめ得る水 160cc, とフォルマリン (37.6 vol%) 38.02cc とを加えて, 温度 70°C で反応せしめ, その 8cc をとり, 100cc に稀釈し, その 10cc をとれば 0.06g CH_2O を含有する。未反応フォルムアルデヒド 50%, メチロールジシアンジアミド 50% の組成の反応液は,

フォルマリン (37.6 vol%)	0.48cc
メチロールジシアンジアミド	0.6862g
ジシアンジアミド	0.5050g

を 100cc の水に溶解すればよい。この混合液の 10cc をとり遊離フォルムアルデヒドを定量すると,

第 17 表

空白試験のNaOH量 B (cc)	本試験のNaOH量 S (cc)	B-S (cc)	NaOH f (0.1N)	遊離 CH_2O (g/100cc)	理論 CH_2O (g/100cc)
27.09	15.10	11.99	1.0126	0.1822	0.1800

上の結果は, 理論値と一致し, ジシアンジアミド, メチロールジシアンジアミドの混在は未反応フォルムアルデヒド定量には, 何等障害にはならない。

次にこの溶液を 2hr 室温に放置すると,

第 18 表

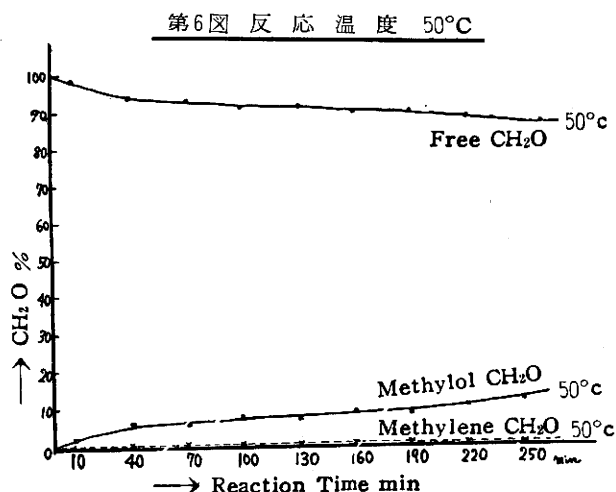
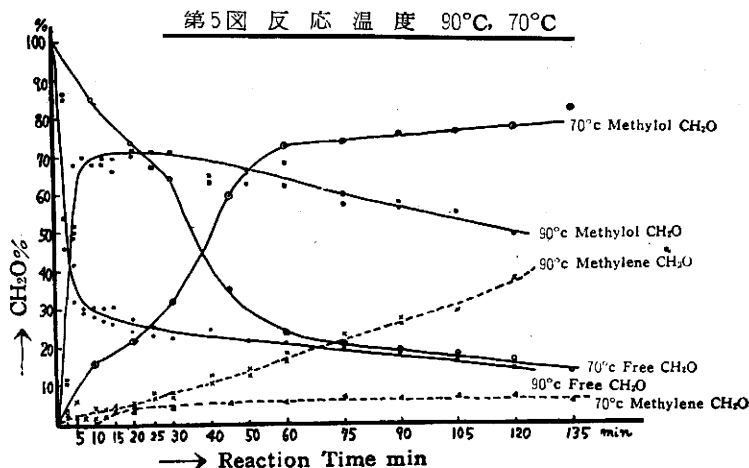
空白試験のNaOH量 B (cc)	本試験のNaOH量 S (cc)	B-S (cc)	NaOH f (0.1N)	遊離 CH_2O (g/100cc)
27.09	15.12	11.97	1.0126	0.1815

すなわち, メチロールジシアンジアミドの分解は無視できる。

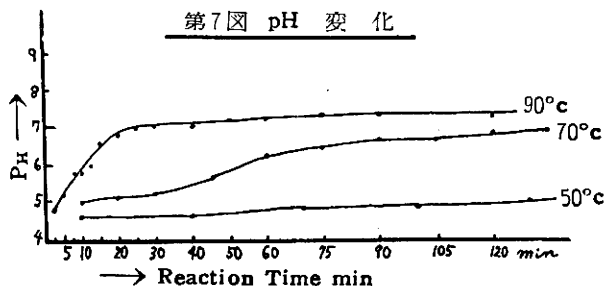
3. ジシアンジアミドのメチロール化及びメチレン化反応

ジシアンジアミドとフォルムアルデヒドとの縮合反応によつてメチロール化及びメチレン化合

物を生成することは同系統の尿素あるいはメラミンとホルムアルデヒドの縮合反応から類推されるが、この場合は、イミノ基及びニトリル^④基も影響し、反応はより複雑であろうと推察される。ジシアンジアミドのメチロール化及びメチレン化反応に関係す



水蒸気蒸溜ヨード法によつた。なお磷酸存在下に水蒸気蒸溜して全ホルムアルデヒドを求め、それを基準としてそれぞれ百分率で表示した。その結果を第5, 6図に示し、また反応時間によるpHの変化を第7図に掲げた。



(1). 90°C に 於 ける 反 応

反応液の調製：第1図の装置で2, の方法で調製し、(2) ii. により定量した。

第 19 表

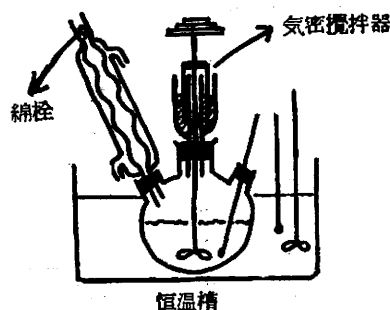
反応液番号		反応時間	未反応 CH_2O	未反応 CH_2O + メチロール化 CH_2O (vol%)	全 CH_2O (vol%)	pH	未反応 CH_2O (%)	メチロール 化 CH_2O (%)	メチレン化 CH_2O (%)
記号	番号	(hr)(min)	(vol%)						
A	1	2.5	0.68	1.47	—	—	—	—	—
B	1	"	1.28	1.44	1.48	I.P.B. 4.8	86.5	10.8	2.7
C	1	"	1.27	1.44	1.49	"	85.2	11.4	3.4
A	2	5.0	0.47	1.47	—	—	—	—	—
B	2	"	0.64	1.43	1.52	I.P.B. 5.2	42.1	52.0	6.0
C	2	"	0.71	1.44	1.47	"	48.0	50.0	2.0
A	3	7.5	0.44	1.46	—	—	—	—	—
B	3	"	0.42	1.44	1.46	B.T.B. 5.8	28.6	70.0	1.4
A	4	10.0	0.45	1.45	1.48	—	30.4	68.2	1.4
B	4	"	0.41	1.42	1.48	M.R. 5.8	27.7	68.3	4.1
A	5	12.5	0.44	1.44	1.47	—	29.9	68.0	2.0
B	5	"	0.40	1.42	1.47	M.R. 6.0	27.2	69.4	3.4
A	6	15.0	0.46	1.44	1.49	—	30.9	65.8	3.4
B	6	"	0.38	1.40	1.47	B.T.B. 6.6	25.8	69.4	4.8
A	7	20.0	0.39	1.42	1.47	—	26.5	70.1	3.4
B	7	"	0.35	1.39	1.45	B.T.B. 6.8	24.1	71.7	4.1
A	8	25.0	0.38	1.38	1.50	—	25.3	66.7	8.0
B	8	"	0.33	1.37	1.46	B.T.B. 7.0	22.6	71.2	6.2
A	9	30.0	0.32	1.34	1.44	—	22.2	70.8	7.0
B	9	"	0.33	1.35	1.47	B.T.B. 7.0	21.8	70.1	8.2
A	10	40.0	0.36	1.28	1.43	—	24.5	65.0	10.5
B	10	"	0.36	1.29	1.48	B.T.B. 7.0	24.3	62.8	12.8
A	11	50.0	0.32	1.27	1.44	—	21.5	66.7	11.8
B	11	"	0.30	1.23	1.43	B.T.B. 7.2	20.8	65.8	14.0
A	12	1.00	0.30	1.21	1.44	—	20.8	61.8	16.0
B	12	"	0.28	1.18	1.44	B.T.B. 7.3	19.4	62.4	18.2
A	13	1.15	0.27	1.12	1.41	—	19.2	60.4	20.6
B	13	"	0.28	1.11	1.44	B.T.B. 7.4	19.4	57.6	22.9
A	14	1.30	0.25	1.04	1.40	—	17.9	56.7	25.7
B	14	"	0.23	1.05	1.44	B.T.B. 7.4	16.0	56.9	27.1
A	15	1.45	0.23	1.01	1.42	B.T.B. 7.4	16.2	54.9	28.9
A	16	2.00	0.20	0.88	1.40	B.T.B. 7.3	14.3	48.6	37.2

註：13A, 13B, 14A, 14B, 15A, 16A は白濁を生じ、水に不溶性のメチレン化合物の生成を推定した。

(2), 70°C に 於 ける 反 応

反応装置：第8図参照

反応液の調製：ジシアンジアミド 40g と水 160cc を三ロフラスコに入れ、70°C に加熱して完全に溶解せしめ、次に 37.5% フォルマリン 38cc を加える。ジシアンジアミドとフォルムアルデヒドのモル比は 1:1。フォルマリン添加時から起算して一定時間毎に試料を取り出し pH を測定後、磷酸ソーダ併用亜硫酸ソーダ法で未反応フォルムアルデヒドを定量し、その他は、3, (1) に準じて行つた。

第8図 反応装置 70°C
50°C

第 2 0 表

反応液 番 号 (No.)	反応時間 (hr)(min)	未反応CH ₂ O (g / 原反応液 100g又は100cc)	未反応CH ₂ O+メ チロール化CH ₂ O (g / 原反応液 100g又は100cc)	全 CH ₂ O (g / 原反応液 100g又は100cc)	pH	未反応 CH ₂ O (%)	メチロ ール化 CH ₂ O (%)	メチレ ン化 CH ₂ O (%)
1	.10	5.4125	6.4042	6.3849	C.P.R. 5.0	84.8	15.5	.0
2	.20	4.7058	6.0853		C.P.R. 5.1	73.7	21.6	4.7
3	.30	4.0916	6.6818		C.P.R. 5.2	64.1	32.0	4.0
4	.45	2.3863	6.7654	7.0577	C.P.R. 5.6	33.8	59.5	5.3
5	1.00	1.6389	6.7654		B.T.B. 6.2	23.2	72.6	5.4
6	1.15	1.4113	6.5879		B.T.B. 6.4	20.0	73.4	6.7
7	1.30	1.2975	6.6103		B.T.B. 6.6	18.4	75.3	6.3
8	1.45	1.2633	6.5983		B.T.B. 6.6	17.9	75.6	6.5
9	2.00	1.1457	6.5879		B.T.B. 6.8	16.2	77.1	6.7
10	2.15	0.8953	6.6819		B.T.B. 6.9	12.7	82.0	5.3

註：No. 1 — No. 3 は CH₂O g/原反応液100g、No. 4 以下はCH₂O g/原反応液100cc

(3). 50°C に 於 ける 反 応

反応液の調製：ジシアンジアミド 20g, 水 170cc, フォルマリン 37.5 vol% 19.1cc, ジシアンジアミドとフォルムアルデヒドとのモル比 1:1 を 50°C で前項の如く加熱反応せしめた。

第 2 1 表

反応液 番 号 (No.)	反応時間 (hr)(min)	未反応CH ₂ O (g / 原反応液 100g)	未反応CH ₂ O+メ チロール化CH ₂ O (g / 原反応液 100g)	全 CH ₂ O (g / 原反応液 100g)	pH	未 反 応 CH ₂ O (%)	メチロ ール化 CH ₂ O (%)	メチレ ン化 CH ₂ O (%)
1	.10	3.5189	3.5646	3.5851	C.P.R. 4.6	98.2	1.3	0.6
2	.40	3.3730	3.5936		C.P.R. 4.6	94.1	6.1	0
3	1.10	3.3510	3.5667		C.P.R. 4.8	93.5	6.0	0.5
4	1.40	3.2890	3.5733		C.P.R. 4.8	91.7	7.9	0.3
5	2.10	3.2968	3.5674		C.P.R. 5.0	92.0	7.4	0.5
6	2.40	3.2493	3.5692		C.P.R. 5.0	90.6	8.9	0.4

7	3.10	3.2572	3.5624	C.P.R. 5.0	90.9	8.5	0.7
8	3.40	3.1881	3.5760	C.P.R. 5.1	88.9	10.8	0.2
9	4.10	3.1486	3.5848	C.P.R. 5.1	87.8	12.2	0

註：50°C では反応の進行が極めて緩慢なため冷却すれば直ちに未反応ジシアンジアミドを析出し、容量法で取扱い得ず、すべて重量法によつた。

(4). 実験結果の考察

1. メチロール化 (第 5, 6 図参照)

メチロール化は 50°C では殆んど進行せず、反応開始後 4hr 10min で 12% を示すに過ぎない。70°C では、1hr で約 75% まで進みその後は直線的に徐々に進行する。また 90°C では、10min 以内に極めて急速に反応が進み、15 ~ 20min で最高 70% に達する。その後は、かなりの速度で低下する。但しメチロールの低下に比べて、未反応フォルムアルデヒドは左程減少しない。これについてはメチレン化を合せ考える必要がある。

2. メチレン化 (第 5, 6 図参照)

メチレン化は 50°C では全く起らぬか、または 1% 以下である。この温度に於ける未反応フォルムアルデヒド、およびメチロール化状態を対照すれば、50°C ではジシアンジアミドとフォルムアルデヒドとは殆んど反応しないと考えられる。70°C では極く僅かにメチレン化されるが、未反応フォルムアルデヒドは次第に減少し、反応は主としてメチロール化と考えられる。そして 90°C に於けると同程度のメチロール化が起り、しかもメチレン化が起り難いことは、メチロールジシアンジアミドを得る上に甚だ興味あることである。90°C では、反応開始と同時にメチレン化が起り、20min までは数%であるから、メチロール化最高の点 (20min) を境にして急激に略直線的に上昇する。この点を境としてメチロールの減少と共にメチレン化が進行する。これを未反応フォルムアルデヒドの反応速度が極度に低下することゝ合せ考えれば、明らかにメチロールジシアンジアミドの一部が次第にメチレン化合物に移行することを示すものであつて、これは一般アミン樹脂の場合と同様である。更に 90°C で 1hr 15min 後には水に不溶性のメチレン化合物を生成し、磷酸で水蒸気蒸溜する際、フォルムアルデヒド溜出が困難となる事實は、メチレン化度が一層高度に起ることを示すものである。

3. pH の 変 化

pH が 7 を越えると急激にメチレン化が進行する。また pH は反応初期に著しく変化し何れの場合もアルカリ側に移行する。この変化は、恐らくジシアンジアミドの酸による加水分解によるものと考えられる。

4. 総 括

(1) ジシアンジアミド-フォルムアルデヒド反応液中の未反応フォルムアルデヒドの定量法は、今日までそのメチロール化合物が不安定なために分析法が無かつたが、シアンカリ法、塩化アンモン法、亜硫酸ソーダ改良法を検討して後の二者は充分にその目的を達することが出来ること。特に磷酸ソーダ併用による亜硫酸ソーダ法は操作が簡単、かつ迅速で最良の定量法であることを確認し

た。

(2) ジシアンジアミド-フオルムアルデヒド反応についてモル比 1:1, で種々の温度で反応せしめ、未反応、メチロール及びメチレン化フオルムアルデヒドを定量し、pH 変化を調査した。これによると、50°C では全く反応を示さず、90°C では生成されたメチロール化合物がメチレン化合物に移行し、70°C で最も安定にメチロールジシアンジアミドを得ることを知った。

文 献

- ① 宮岡, 松井; 福井大工研報, 2, 2, 85, (1953)
- ② Bamberger; B, 23, 1858, (1891)
- ③ F. Pohl; J. Prak. Chem. [2], 77, 533, (1908)
- ④ 北川; 大工研報, 11, 105, (1945)
- ⑤ 垣内; 尿素樹脂, 24, (1953)
- ⑥ 門脇; 大工試報, 13, (1932), 大工試報, 14, (6), (1933)
- ⑦ 浜田; 第10回高分子化学討論会 (1951) 発表講演
- ⑧ 宮岡, 松井; 福井大工研報, 2, 2, 85, (1953)
- ⑨ 門脇; 大工試報, 14, (6), (1933)
- ⑩ 藤井, 日本化学会第5年会発表講演, (1952)
- ⑪ 岩塚; 樹脂加工, 1, (9), 25, (1952)
- ⑫ 遠藤; 日本化学会第7年会発表講演, (1954)
- ⑬ 石橋; 基礎容量分析法, 上, 205, (1946)
- ⑭ 北川; 大工研報, 11, 110, (1945) 及び, 浜田; 第10回高分子化学討論会 (1951) 発表講演